

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/308			H 0 1 L 21/308	D
G 0 1 N 1/28			21/304	3 4 1 S
H 0 1 L 21/304	3 4 1			3 4 1 M
			21/66	L
21/306			G 0 1 N 1/28	X
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-264163

(22) 出願日 平成8年(1996)10月4日

(31) 優先権主張番号 特願平7-311050

(32) 優先日 平7(1995)11月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000221199

東芝マイクロエレクトロニクス株式会社
神奈川県川崎市川崎区駅前本町25番地1

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 金子 美奈子

神奈川県川崎市川崎区駅前本町25番地1
東芝マイクロエレクトロニクス株式会社内

(72) 発明者 嶋崎 綾子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝多摩川工場内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

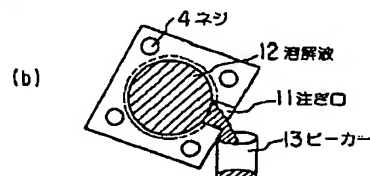
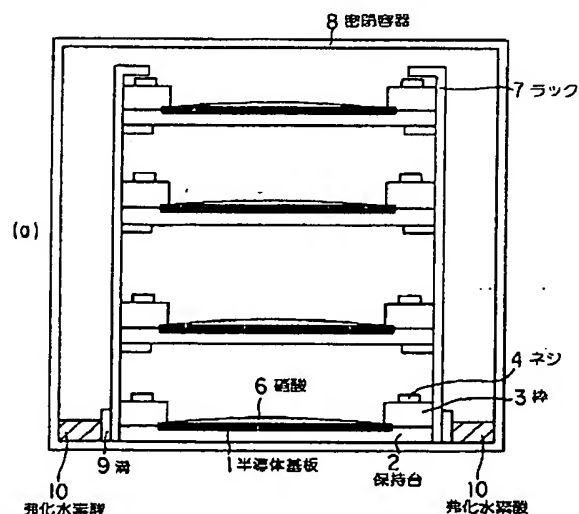
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体基板等の表層の溶解方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】本発明は、半導体基板等の表層の初期の溶解速度を制御することにより、半導体基板等の表層の浅いところを、均一に、かつ精度よく、溶解することができる方法を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法は、酸化剤とフッ素系ガスによる半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解において、酸化剤を含む溶解液中のフッ素系ガスの濃度を徐々に増大させることにより、初期の溶解速度を制御することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系ガスと酸化剤による半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解において、酸化剤を含む溶解液中のフッ素系ガスの濃度を徐々に増大させることにより、初期の溶解速度を制御することを特徴とする半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法。

【請求項2】 酸化剤を含む溶解液中に浸漬した半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層をフッ素系ガスに曝露することにより、酸化剤を含む溶液中に拡散したフッ素系ガスの濃度を徐々に増大させ、初期の溶解速度を制御することを特徴とする請求項1記載の半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法。

【請求項3】 半導体基板表層または半導体基板上に形成された薄膜表層上の枠内の表面に硝酸溶液を張った後、フッ素系ガスに曝露することにより、酸化剤を含む溶液中に拡散したフッ素系ガスの濃度を徐々に増大させ、初期の溶解速度を制御することを特徴とする請求項1記載の半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法。

【請求項4】 半導体基板表層または半導体基板上に形成された薄膜表層に固定した枠内の表面に硝酸溶液を張った後、フッ素系ガスに曝露することにより、酸化剤を含む溶液中に拡散したフッ素系ガスの濃度を徐々に増大させ、初期の溶解速度を制御することを特徴とする請求項3記載の半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法。

【請求項5】 フッ素系ガスとして、フッ化水素酸、またはフッ化アンモニウムを用いることを特徴とする請求項1ないし請求項4記載の半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法。

【請求項6】 酸化剤として、

硝酸、

硝酸に酢酸を含んだ溶液、

硝酸に水を含んだ溶液、

硝酸に水素を含んだ溶液、

硝酸に臭素を含んだ溶液、

過酸化水素水、

フッ化アンモニウム、のいずれかを用いることを特徴とする請求項1ないし請求項5記載の半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法。

【請求項7】 フッ素系ガスと酸化剤により溶解する半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の種類は、

単結晶シリコン、

多結晶シリコン、

アモルファスシリコン、

ホウ素、燐、砒素、のいずれかが添加されている単結晶シリコン、

ホウ素、燐、砒素、のいずれかが添加されている多結晶シリコン、

ホウ素、燐、砒素、のいずれかが添加されているアモルファスシリコン、

金属とタングステンシリコン (W Si) の合金、

金属とモリブデンシリコン (Mo Si) の合金、

金属とアルミニウムシリコン銅 (Al Si Cu) の合金、

金属とチタンシリコン (Ti Si) の合金、のいずれか

であることを特徴とする請求項1ないし請求項6記載の半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法。

【請求項8】 初期の溶解速度は、

0.02 nm/min よりも大きく、

2 nm/min よりも小さく、することを、特徴とする請求項1ないし請求項7記載の半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法。

【請求項9】 半導体基板 (1) をのせる保持台 (2) と、

前記保持台 (2) をのせる枠 (3) と、

ラック (7) と、

前記ラック (7) を収納する密閉容器 (8) を有し、

前記枠 (3) には注ぎ口 (11) を設け、

前記保持台 (2) と枠 (3) はネジ (4) により密着固定され、

前記ラック (7) は内部に硝酸溶液を最少量滴した枠 (3) を収納し、

前記密閉容器 (8) の底部の溝 (9) には弗化水素酸

(10) を張り付けたことを特徴とする半導体基板表層または半導体基板上に形成された薄膜表層上に形成された各種薄膜表層の溶解装置。

【請求項10】 (A) 被測定半導体基板 (1) をウェーハ台 (2) に載せ、枠 (3) により密着固定し、(B) 弗化水素酸 (10) を入れた密閉チャンバー (8) 内に入れ、(C) 被測定半導体基板をセットした密閉チャンバー (8) を音波発生部 (16) に載せ、(D) 被測定半導体基板 (1) 表面を覆うために必要な最小量の溶解液としての酸化剤 (15) を、ウェーハ上に滴たして密閉し、(E) 音波発生部 (16) の振動子 (17) からウェーハの厚さ方向の成分を持つった振動波 (30) を振動子 (17) から伝播させ、(F) 被測定半導体基板 (1) に伝播された振動波により、酸化剤 (15) を攪拌することを特徴とする半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の全領域の溶解方法。

【請求項11】 (A) 被測定半導体基板 (1) をウェーハ台 (2) に載せ、枠 (3) により密着固定し、(B) 弗化水素酸 (10) を入れた密閉チャンバー (8) 内に入れ、(C) 被測定半導体基板をセットした密閉チャンバーを、複数の振動子を持つ音波発生部に載せ、(D) 被測定半導体基板 (1) 表面を覆うために必要な最小量

の溶解液としての酸化剤(15)を、ウェーハ上に満たして密閉し、(E)ウェーハの厚さ方向の成分を持った振動波を、振動子から被測定半導体に伝播させ、溶解液を攪拌することを特徴とする半導体基板表面の全領域を溶解するための音波の発生方法。

【請求項12】(A)被測定半導体基板(1)をウェーハ台(2)に載せ、(B)弗化水素酸(10)を入れた密閉チャンバー(8)内に入れ、(C)被測定半導体基板をセットした密閉チャンバーを2つ以上の振動子を持つ音波発生部に載せ、(D)ウェーハの厚さ方向の成分を持つ振動波を振動子により該半導体基板に伝播させ、(E)複数の定在波振動の節にあたる部分の交点上に、被測定基板の任意の溶解領域を合わせ、(F)被測定基板の任意の溶解領域に、溶解液としての酸化剤(15)を滴下し、(G)前記酸化剤(15)を被測定半導体基板に伝播された振動波の節に集めて保持しつつ、攪拌し、該被測定半導体基板を溶解することを特徴とする半導体基板表面の一部領域(任意の領域)の溶解方法。

【請求項13】(A)被測定半導体基板(1)をウェーハ台(2)に載せ、(B)弗化水素酸(10)を入れた密閉チャンバー(8)内に入れ、(C)被測定半導体基板をセットした密閉チャンバーを2つ以上の振動子を持つ音波発生部に載せ、(D)ウェーハの厚さ方向の成分を持つ振動波を振動子から該半導体基板に伝播させ、(E)それぞれの定在波振動の節にあたる部分を複数箇所設け、(F)複数の定在波振動の節にあたる部分の交点上に、被測定基板の任意の溶解領域を合わせ、(G)被測定基板の任意の溶解領域に、溶解液としての酸化剤(15)を滴下することを特徴とする被測定半導体基板表面の一部領域(任意の領域)を溶解するための音波の発生方法。

【請求項14】(A)被測定半導体基板(1)をウェーハ台(2)に載せ、(B)弗化水素酸(10)を入れた密閉チャンバー(8)内に入れ、(C)前記密閉チャンバー(8)の上部に2つ以上の振動子(17)を持つ音波発生部(16)を設け、(D)それぞれの振動子が、被測定基板上から見た際に、ウェーハ上の被溶解領域を囲む位置に配置され、(E)被測定基板の任意の溶解領域に、溶解液としての酸化剤(15)を滴下し、(F)振動波(30)がチャンバー内雰囲気媒体として伝播され、溶解液を集約するとともに、攪拌し、溶解することを特徴とする被測定半導体基板表面の一部領域(任意の領域)を溶解するための音波の発生方法。

【請求項15】音波発生部(16)の振動子(17)は、1KHz~1MHzの周波数の音波を発生させることを特徴とする特許請求範囲の第10項~第14項に記載の半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法。

【請求項16】(A)被測定半導体基板(1)を載せるためのウェーハ台(2)と、(B)半導体基板(1)を

ウェーハ台(2)に密着固定する枠(3)と、(C)弗化水素酸(10)を入れることが出来る密閉チャンバー(8)と(D)1または複数の振動子(17)を具備する音波発生部(16)と、(E)溶解液を滴下する手段を有し、(F)前記振動子から発生した音波により、溶解液を攪拌することを特徴とする半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の全領域の溶解装置。

【請求項17】(A)被測定半導体基板(1)を載せるためのウェーハ台(2)と、(B)弗化水素酸(10)を入れることが出来る密閉チャンバー(8)と(C)1または複数の振動子(17)を具備する音波発生部(16)と、(E)溶解液を滴下する手段を有し、(F)前記振動子から発生した音波により、溶解液を攪拌することを特徴とする半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の一部領域(任意の領域)の溶解装置。

【請求項18】音波発生部(16)の振動子(17)は、(A)1KHz~1MHzの周波数の音波を発生させ、(B)音波の振動波(30)は、ウェーハの径方向、または、ウェーハの厚さ方向、または、ウェーハの径方向およびウェーハの厚さ方向、の振動成分を有することを特徴とする請求項16~請求項17に記載の半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体Si基板または、半導体基板上に形成されたポリシリコン等(以下半導体基板等ともいう)の薄膜の表層の極浅い領域を均一に溶解する方法、及び、装置に関するものである。

【0002】本発明は、特に、不純物を溶解した液を分析する事による不純物分析、及び、不純物除去のための洗浄において、おきな効果を発揮することができるものである。

【0003】

【従来の技術】

(従来の技術A)半導体製造プロセスにおいて、半導体基板表層または、半導体基板上に形成されたポリシリコン(以下Poly Siという)等の各種薄膜表層中に、Na, K, Fe等の金属不純物が存在すると、たとえ、その量が微量であっても、電気的特性に悪影響を与えることは周知である。

【0004】また、デバイスの高密度化、高集積化にともない、活性領域である半導体基板表層、または、半導体基板上に形成されたPoly Si薄膜表層等の表層の極浅い領域の不純物の影響が問題となっている。

【0005】それ故、半導体素子の電気的特性を向上させるためには、半導体に含まれる不純物量を正確に把握

10

20

30

40

50

する事、及び、極浅い領域の不純物量の深さ方向の不純物分布（以下プロファイルという）を測定し汚染分布を把握する事により、半導体基板表層、または、半導体基板上に形成されたP o l y S i等の薄膜表層中への該不純物混入を抑制或いは、除去をする必要がある。

【0006】従来、該半導体基板表層を溶解する場合、図3及び図4に示すように、該半導体基板1を弗素樹脂製保持台2に載せ、その上に弗素樹脂製枠3を載せ、四方のネジ4により密着固定させ、その枠の内部に該被測定物を目的量（目的深さ）溶解するためのA溶解液（フッ酸と硝酸の混合溶液）5を最少量滴たし、一定時間接触させることにより、選択的に任意の領域、深さの該半導体基板表層、または、半導体基板上に形成されたP o l y S i等の薄膜表層を溶解していた。

【0007】そして、不純物を溶解したこの溶解液をフレームレス原子吸光装置等により測定する事により、該半導体基板表層、または、半導体基板上に形成されたP o l y S i等の薄膜表層中の金属不純物の測定を行っていた。

（従来の技術B）半導体基板等の薄膜の溶解には、フッ化水素酸（HF）と硝酸の混合液が用いられる。

【0008】HF濃度が高い時は酸化を行う硝酸が速度を決定し、硝酸濃度が高い時はHFによる溶解が速度を決める。また、酢酸や水等で希釈することにより活性化エネルギーが高くなり、硝酸の反応律速となるが、希釈剤を加えない場合は拡散律速となる。例えば、硝酸濃度が高い場合、酸化物の溶解と拡散が低HFによる律速が優先するので、結晶方位や電導性に関係なく、攪拌が非常に重要となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の方法では、被半導体基板表層、または、半導体基板上に形成されたP o l y S i等の薄膜表層中の表層の極浅い領域を溶解する場合、次のような問題がある。

（問題A）

従来の技術Aに対する問題

（1）半導体基板等を固定した枠内に、予め目的量（目的深さ）溶解する濃度に調製した溶解液を注ぎ滴たすため、最初に溶解液が接触した部分は、図2の曲線aに示すようにその瞬間から反応が始まり溶解されてしまう。

（2）前記枠内を満たす最小量の溶解液を使用しているため、溶解液を全面に広げるには、6インチウェーハで約3秒かかってしまう。

【0010】そのため、大口径化に伴い面積が大きくなるほど、同じ流速では時間がかかってしまう。

（3）したがって溶解液が最初に接触した部分が多く溶解され、（すなわち深いところまで溶解され）、最後に接触した部分は少ししか溶解されない（すなわち浅いところまでしか溶解されない）。

【0011】そのため、初期の溶解速度が速いと、溶解

される深さにむらができ、溶解の面内深さの均一性が非常に悪くなる、という問題がある。

（問題B）

従来の技術Bに対する問題

（1）溶解液に酢酸等の希釈剤を加えることは、試薬からの不純物による溶解液のバックグラウンド（不純物汚染）が上がってしまうため、望ましくない。

（2）そこで、硝酸とHFの2種類の混合液を用いるが、均一に溶解するために必要となる十分な攪拌を行うには従来方法では下記の問題があった。

（3）すなわち、高感度に分析するために、溶解液中の不純物濃度を上げる目的で溶解液量を被溶解領域が覆われる程度の必要最小量にし、手で十分に攪拌しようとすると溶解液がこぼれてしまう。

（4）また、スターラーなどの攪拌治具を使った場合でも溶解液がこぼれたり、これらの治具からの不純物汚染によるバックグラウンド（不純物汚染）の増大の問題などがある。

（5）さらに、溶解液を保持するための治具に溶解液が常に接触しており、治具からの不純物汚染の問題もある。

【0012】本発明はこれらの問題を解決することができる方法及び装置、すなわち、半導体基板表層、または、半導体基板上に形成されたP o l y S i等の薄膜表層中の表層の極浅い領域の溶解において、面内深さを均一に、かつ精度良く溶解する方法及び装置を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】問題Aを解決するための手段（発明A）を、第1の手段～第9の手段として示し、問題Bを解決するための手段（発明B）を、第10の手段～第18の手段として示すことにする。

【第1の手段】本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法は、フッ素系ガスと酸化剤による半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解において、酸化剤を含む溶解液中のフッ素系ガスの濃度を徐々に増大させることにより、初期の溶解速度を制御することを特徴とする。

【第2の手段】本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法は、第1の手段において、酸化剤を含む溶解液中に浸漬した半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層をフッ素系ガスに曝露することにより、酸化剤を含む溶液中に拡散したフッ素系ガスの濃度を徐々に増大させ、初期の溶解速度を制御することを特徴とする。

【第3の手段】本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法は、第1の手段において、半導体基板表層または半導体基板上に形成された薄膜表層上の枠内の表面に硝酸溶液を張った

後、フッ素系ガスに曝露することにより、酸化剤を含む溶液中に拡散したフッ素系ガスの濃度を徐々に増大させ、初期の溶解速度を制御することを特徴とする。

〔第4の手段〕本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法は、第3の手段において、半導体基板表層または半導体基板上に形成された薄膜表層上に固定した枠内の表面に硝酸溶液を張った後、フッ素系ガスに曝露することにより、酸化剤を含む溶液中に拡散したフッ素系ガスの濃度を徐々に増大させ、初期の溶解速度を制御することを特徴とする。

〔第5の手段〕本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法は、第1の手段ないし第4の手段において、フッ素系ガスとして、フッ化水素酸、またはフッ化アンモニウムを用いることを特徴とする。

〔第6の手段〕本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法は、第1の手段ないし第5の手段において、酸化剤として、硝酸、硝酸に酢酸を含んだ溶液、硝酸に水を含んだ溶液、硝酸に水素を含んだ溶液、硝酸に臭素を含んだ溶液、過酸化水素水、フッ化アンモニウム、のいずれかを用いることを特徴とする。

〔第7の手段〕本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法は、第1の手段ないし第6の手段において、フッ素系ガスと酸化剤により溶解する半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の種類は、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、ホウ素、燐、砒素、のいずれかが添加されている単結晶シリコン、ホウ素、燐、砒素、のいずれかが添加されている多結晶シリコン、ホウ素、燐、砒素、のいずれかが添加されているアモルファスシリコン、金属とタンゲステンシリコン

(WSi)の合金、金属とモリブデンシリコン(MoSi)の合金、金属とアルミニウムシリコン銅(AlSiCu)の合金、金属とチタンシリコン(TiSi)の合金、のいずれかであることを特徴とする。

〔第8の手段〕本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法は、第1の手段ないし第7の手段において、初期の溶解速度は、 0.02 nm/min よりも大きく、 2 nm/min よりも小さいことを、特徴とする。

〔第9の手段〕本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解装置は、半導体基板をのせる保持台と、前記保持台にのせる枠と、ラックと、前記ラックを収納する密閉容器を有し、前記枠には注ぎ口を設け、前記保持台と枠はネジにより密着固定され、前記ラックは内部に硝酸溶液を最少量満たした枠を収納し、前記密閉容器の底部の溝にはフッ素系ガスを張り付けたことを特徴とする。

〔第10の手段〕本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の全領域の溶解方法は、(A)被測定半導体基板をウェーハ台に載せ、枠により密着固定し、(B)弗化弗化水素酸を入れた密閉チャンバー内に入れ、(C)前記密閉チャンバーを音波発生部に載せ、(D)被測定半導体基板の表面を覆うために必要な最小量の溶解液としての酸化剤を、ウェーハ上に満たして密閉し、(E)音波発生部の振動子からウェーハの厚さ方向の成分を持つ振動波を振動子から伝播させ、(F)被測定半導体基板に伝播された振動波により、酸化剤を攪拌することを特徴とする。

〔第11の手段〕本発明に係る半導体基板表面の全領域の溶解方法は、半導体基板表面の全領域を溶解するための音波の発生方法は、(A)被測定半導体基板をウェーハ台に載せ、枠により密着固定し、(B)弗化弗化水素酸を入れた密閉チャンバー内に入れ、(C)被測定半導体基板をセットした密閉チャンバーを、複数の振動子を持つ音波発生部に載せ、(D)ウェーハの厚さ方向の成分を持つ振動波を、振動子から被測定半導体に伝播させ、溶解液を攪拌することを特徴とする。

〔第12の手段〕本発明に係る半導体基板表面の一部領域(任意の領域)の溶解方法は、(A)被測定半導体基板をウェーハ台に載せ、(B)弗化水素酸を入れた密閉チャンバー内に入れ、(C)被測定半導体基板をセットした密閉チャンバーを2つ以上の振動子を持つ音波発生部に載せ、(D)ウェーハの厚さ方向の成分を持つ振動波を振動子により該半導体基板に伝播させ、(E)複数の定在波振動の節にあたる部分の交点上に、被測定基板の任意の溶解領域を合わせ、(F)被測定基板の任意の溶解領域に、酸化剤を滴下し、(G)前記酸化剤を被測定半導体基板に伝播された振動波の節に集めて保持しつつ、攪拌し、該被測定半導体基板を溶解することを特徴とする。

〔第13の手段〕本発明に係る半導体基板表面の一部領域(任意の領域)を溶解するための音波の発生方法は、(A)被測定半導体基板をウェーハ台に載せ、(B)弗化水素酸を入れた密閉チャンバー内に入れ、(C)被測定半導体基板をセットした密閉チャンバーを2つ以上の振動子を持つ音波発生部に載せ、(D)ウェーハの厚さ方向の成分を持つ振動波を振動子から該半導体基板に伝播させ、それぞれの定在波振動の節にあたる部分を複数箇所設けることを特徴とする。

〔第14の手段〕本発明に係る被測定半導体基板表面の一部領域(任意の領域)を溶解するための音波の発生方法は、(A)被測定半導体基板をウェーハ台に載せ、(B)弗化水素酸を入れた密閉チャンバー内に入れ、(C)前記密閉チャンバーの上部に2つ以上の振動子を持つ音波発生部を設け、(D)それぞれの振動子が、被測定基板上から見た際に、ウェーハ上の被溶解領域を囲む位置に配置され、(E)振動波がチャンバー内雰囲気

10

20

30

40

50

媒体として伝播され、溶解液を集約するとともに、攪拌し、溶解することを特徴とする。

〔第15の手段〕本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解方法の音波発生部の振動子は、第10の手段～第14の手段において、1KHz～1MHzの周波数の音波を発生させることを特徴とする。

〔第16の手段〕本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の全領域の溶解装置は、(A)被測定半導体基板を載せるためのウェーハ台と、(B)半導体基板をウェーハ台に密着固定する枠と、(C)弗化水素酸を入れることが出来る密閉チャンパーと(D)1または複数の振動子を具備する音波発生部と、(E)溶解液を滴下する手段を有し、(F)前記振動子から発生した音波により、溶解液を攪拌することを特徴とする。

〔第17の手段〕本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の一部領域(任意の領域)の溶解装置は、(A)被測定半導体基板を載せるためのウェーハ台と、(B)弗化水素酸を入れることが出来る密閉チャンパーと(C)1または複数の振動子を具備する音波発生部と、(E)溶解液を滴下する手段を有し、(F)前記振動子から発生した音波により、溶解液を攪拌することを特徴とする。

〔第18の手段〕本発明に係る半導体基板表層または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の溶解装置の音波発生部の振動子は、第16の手段～第17の手段において、(A)1KHz～1MHzの周波数の音波を発生させ、(B)音波の振動波は、ウェーハの径方向、または、ウェーハの厚さ方向、または、ウェーハの径方向およびウェーハの厚さ方向、の振動成分を有することを特徴とする。

【0014】すなわち、第10の手段～第18の手段の発明は、半導体基板に音波を伝播することにより、半導体基板上の溶解液に非接触で溶解液を攪拌し、少量の溶解液で、溶解するものである。そして、

(1)ウェーハ表面の全領域の溶解を行う場合には、ウェーハの径方向又は厚さ方向の成分を持った振動波を振動子から伝播させ溶解液を攪拌し溶解する。

(2)ウェーハ表面の部分的溶解を行う場合には、ウェーハの厚さ方向の成分を持った振動波を複数の振動子から伝播させることにより、振動波の節にあたる部分の交点上で溶解液を保持させ攪拌を行い溶解する。

【0015】

〔発明の実施の形態〕問題Aを解決するための発明の実施の形態を、第1の実施の形態として示し、問題Bを解決するための発明の実施の形態を、第2～第9の実施の形態として示すことにする。

(第1の実施の形態)本発明の第1の実施の形態を、図1および図2に示す。

【0016】図1は、本発明装置を示す断面図及び概略図であり、図2は、本発明方法と従来方法の単位時間あたりの溶解量の比較説明図である。

【0017】以下、本発明の第1の実施の形態として、6インチ半導体基板の表層のうち5インチ領域を、数十オングストローム(以下オングストロームのことをAという)溶解する場合を、図1を参照して説明する。

(1)半導体基板1を弗素樹脂製保持台2に載せ、その上に弗素樹脂製枠3を載せ、四方のネジ4により密着固定させ、その枠の内部に硝酸(68%)溶液6を最少量(5～10ml)滴たしラック7に収納する。(8インチ半導体基板の場合には、10～15ml、滴たしラック7に収納する。)

密閉容器8の底部の溝9には弗化水素酸10をはり、該半導体基板1を収納したラック7を入れて密閉し、約3～5分間、放置することにより、硝酸溶液中にフッ素系ガスが約数十ppm拡散し、該半導体基板1の表層を数十A溶解する。

【0018】密閉容器8から、ラック7ごと取り出し、該半導体基板1を固定した治具(すなわち枠3)引き出し、注ぎ口11からB溶解液12を排出し、そのまま該半導体基板1を水洗いする。

【0019】すなわち、本発明による方法は、まず半導体基板上に固定した枠内に硝酸溶液を最少量滴たす。半導体基板上に固定した枠内に硝酸液を最少量滴たすとは、半導体基板上に固定した枠内の表面に硝酸溶液を張るようにすることをいう。

【0020】次にフッ素系ガスに曝露する事により、硝酸溶液中に拡散したフッ素系ガス濃度を徐々に増大させることにより、図3の曲線bに示すように、初期溶解速度が小さくなるように制御し、半導体基板等の表層の浅いところを均一に溶解するものである。

【0021】従って、本発明によれば、半導体基板表層、または、半導体基板上に形成されたPoly Si等の薄膜表層中の表層の極浅い領域を、均一に、かつ精度良く、溶解することができる。

(2) フッ素系ガスとしては、フッ化水素酸、またはフッ化アンモニウムを用いる。

(3) 酸化剤としては、硝酸、硝酸に酢酸を含んだ溶液(酢酸は希釈剤)、硝酸に水を含んだ溶液(水は希釈剤)、硝酸に水素を含んだ溶液(水素は希釈剤)、硝酸に臭素を含んだ溶液(臭素は希釈剤)、過酸化水素水、フッ化アンモニウム、のいずれかを用いる。

(4) 希釈剤としては、酢酸、水、水素、臭素のいずれかを用いる。

(5) 希釈倍率は、次のようにする。

【0022】酸化剤：希釈剤＝5：1～5：3 (体積比率)希釈剤である酢酸を供給する場合には、硝酸(68%)溶液とともに予め酢酸を希釈倍率(5：1～5：3)に応じて(1～6ml)加え、上記操作により

溶解する。

(6) 酸化剤とフッ素系ガスにより溶解する半導体基板表面または半導体基板上に形成された各種薄膜表層の種類は、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、ホウ素、燐、砒素、のいずれかが添加されている単結晶シリコン、ホウ素、燐、砒素、のいずれかが添加されている多結晶シリコン、ホウ素、燐、砒素、のいずれかが添加されているアモルファスシリコン、金属とタングステンシリコン(WSi)の合金、金属とモリブデンシリコン(MoSi)の合金、金属とアルミニウムシリコン銅(AlSiCu)の合金、金属とチタンシリコン(TiSi)の合金、のいずれかでとする。

(7) 初期の溶解速度は、 0.02 nm/min よりも大きく、 2 nm/min よりも小さく、する。

(8) 不純物量を分析する場合には、予め洗浄した弗素樹脂製のピーカー13内にB溶解液12を回収し、直接或いは分析に必要な最小量まで濃縮し、フレイムレス原子吸光装置等により、不純物濃度を測定する。

(9) 深さ方向の不純物分布(プロファイル)を測定する場合には、水洗後の水気を振り落とし、硝酸(68%)溶液6を最少量(5~10ml)滴たし、上記操作を目的回数繰返し行う。

【0023】プロファイル毎に不純物量も分析する場合には、その都度B溶解液12を予め洗浄した弗素樹脂製のピーカー13内に回収し、上記の通り測定する。硝酸及び酢酸は10ppm以下の純度のものを使用し、フッ素系ガスは10ppb以下の純度のものを使用した。

【0024】被半導体基板を固定するための治具には弗素樹脂(例えば4弗化エチレン樹脂)を使用した。

(10) 前記方法は、半導体基板上に形成されたPoly Si等の各種薄膜表層に対しても、適用することができる。

(第2の実施の形態~第9の実施の形態の概要) 本発明の第2の実施の形態~第9の実施の形態は、振動波により酸化剤を攪拌することにより、(a)被測定半導体基板表面の全領域を溶解する方法および装置と、(b)任意の領域を部分的に溶解する方法および装置に関する。

【0025】振動波は、半導体基板表面あるいは表面上から、1つ或いは複数の振動子により伝播させる。そして、

(a) 被測定半導体基板表面の全領域を溶解する場合には、1つの振動子により、ウェーハの厚さ方向、または径方向の成分を持つた振動波を発生させ、攪拌を行い、溶解する方法と、複数の振動子を、定在波の節を作らないように配置するか、または複数の振動子に、径方向の成分を持つた振動波を発生させ、攪拌を行い、溶解する方法がある。

(b) また、被測定半導体基板の任意の領域を部分的に溶解する場合には、複数の振動子により伝播させた定在波の節にあたる部分の交点上に、酸化剤を集めて保持さ

せ、攪拌を行い、溶解する方法がある。

(第2の実施の形態) 本発明の第2の実施の形態の2次元図を図5に示す。

【0026】本発明装置は、(a)1または複数の振動子(17)を具備する音波発生部(16)と、(b)弗化水素酸(10)を入れることが出来る密閉チャンバー(8)と(c)被測定半導体基板(1)を載せるためのウェーハ台(2)と、(d)基板表面の全領域を溶解する時には枠(3)を有し、(e)溶解液を供給する手段を有し、(f)ウェーハ台(2)と枠(3)は密着固定し、(g)前記振動子から発生した音波により、溶解液を攪拌することを特徴とする。

【0027】従つて、半導体基板表面または半導体基板上に形成されたPoly Si等の各種薄膜表層の極浅い領域の面内深さを、均一に、精度良く溶解するのに極めて有効である。

(第3の実施の形態) 本発明の第3の実施の形態を図5(2次元図)に基づいて説明する。

【0028】第3の実施の形態は、被測定半導体基板表面の全領域を溶解する場合についての形態であり、

(a) 被測定半導体基板(1)をウェーハ台(2)に載せ、(b)枠(3)により密着固定し、(c)弗化水素酸(10)を入れた密閉チャンバー(8)内に入れ、

(d) 音波発生部(16)に載せる。(e) 被測定半導体基板(1)表面を覆う最小量(5~10ml)の酸化剤(15)をウェーハ上に滴たして密閉し、(f) 音波発生部(16)の振動子(17)からウェーハの厚さ方向の成分を持つた振動波(30)を振動子(17)から伝播させ、(g) 被測定半導体基板(1)に伝播された振動波により、酸化剤(15)を攪拌し、(h) 約3~5分放置することにより、攪拌されている酸化剤(15)中に弗化水素酸蒸気を徐々に、かつ、均一に約数十ppm拡散し、被測定半導体基板の表層の数十オングストームを溶解した後に、音波発生部を停止し、(i) 密閉チャンバー(8)を開け、該半導体基板をセットした治具を取り出し、溶解液を排出し、そのまま半導体基板を水洗する。(j) 不純物量を分析する場合には、溶解液を予め洗浄したフッ素樹脂製ピーカーに回収し、

(k) 直接、或いは、必要最小量まで濃縮し、(1) フレイムレス原子吸光装置等により不純物濃度を測定する。

(第4の実施の形態) 本発明の第4の実施の形態の2次元図を図6~図7に示す。

【0029】第4の実施の形態は、被測定半導体基板表面の全領域を溶解する場合の音波の発生方法についてであり、(a) 被測定半導体基板(1)をセットした密閉チャンバー(8)を、複数の振動子(17)を持つ音波発生部(16)に載せ、(b) ウェーハの厚さ方向の成分を持つた振動波(30)を、振動子(17)から被測定半導体基板(1)に伝播させ、溶解液を攪拌する。

【0030】なお、振動子は1 KHz～1 MHzの周波数を発生することが可能である。音波発生部のウェーハ台(2)は腐蝕を防ぐためテフロンコートした。試薬には分析用の超高純度試薬を用いた。

(第5の実施の形態) 本発明の第5の実施の形態の2次元図を図8～図10に示す。

【0031】第5の実施の形態は、被測定基板表面の全領域を溶解する場合の音波の発生方法についての形態であり、(a) 被測定半導体基板をセットした密閉チャンバー上部に、一つ或いは複数の振動子を持つ音波発生部を設け、(b) ウェーハの厚さ方向の成分を持つ振動波を振動子からチャンバー内雰囲気媒体として伝播させ、溶解液を攪拌する。

(第6の実施の形態) 第6の実施の形態の2次元図を図11に示す。

【0032】第6の実施の形態は、被測定半導体基板表面の一部領域(任意の領域)を溶解する場合についての形態であり、(a) 被測定基板をウェーハ台に載せ、

(b) 弗化水素酸を入れた密閉チャンバーを2つ以上の振動子を持つ音波発生部に載せ、(c) ウェーハの厚さ方向の成分を持つ振動波を振動子により該半導体基板に伝播させ、(d) 複数の定在波振動の節40にあたる部分の交点上に、被測定基板の任意の溶解領域を合わせ、

(e) 被測定基板の任意の溶解領域に酸化剤をマイクロピペット等により滴下し、(f) 酸化剤を被測定半導体基板に伝播された振動波の節40に集め、保持しつつ、攪拌し、該被測定半導体基板を溶解する。

(第7の実施の形態) 第7の実施の形態の2次元図を図12に示す。

【0033】第7の実施の形態は、被測定半導体基板表面の一部領域(任意の領域)を溶解する場合の音波の発生方法についての形態であり、(a) 被測定半導体基板をセットした密閉チャンバーを2つ以上の振動子を持つ音波発生部に載せ、(b) ウェーハの厚さ方向の成分を持つ振動波を振動子から該半導体基板に伝播させ、それぞれの定在波振動の節40にあたる部分を複数箇所設ける。

(第8の実施の形態) 第8の実施の形態の2次元図を図13に示す。

【0034】第8の実施の形態は、被測定半導体基板表面の一部領域(任意の領域)を溶解する場合の音波の発生方法についての形態であり、(a) 被測定半導体基板をセットした密閉チャンバー上部に2つ以上の振動子(図13では、2個)を持つ音波発生部を設け、(b) それぞれの振動子が被測定基板上から見た際の位置関係が、ウェーハ上の被溶解領域を囲む位置に配置され、

(c) 振動波がチャンバー内雰囲気媒体として伝播され、溶解液を集約、攪拌し、溶解する。

(第9の実施の形態) 第9の実施の形態の2次元図を図14に示す。

【0035】第9の実施の形態は、被測定半導体基板表面の一部領域(任意の領域)を溶解する場合の音波の発生方法についての形態であり、(a) 被測定半導体基板をセットした密閉チャンバー上部に2つ以上の振動子(図14では、3個)を持つ音波発生部を設け、(b) それぞれの振動子が被測定基板上から見た際の位置関係がウェーハ上の被溶解領域を囲む位置に配置され、(c) 振動波がチャンバー内雰囲気媒体として伝播され、(d) 複数箇所溶解液を集約、攪拌し、溶解する。

【0036】

【発明の効果】本発明は前述のように構成されているので、以下に記載するような効果を奏する。

(発明Aの効果)

(1) 半導体基板表層、または、半導体基板上に形成されたPoly Si等の薄膜表層表層の、極浅い領域の溶液において、硝酸溶液にフッ素系ガス蒸気を一様に拡散させることにより、半導体基板表層、または、半導体基板上に形成されたPoly Si等の薄膜表層表層を、均一に、かつ精度よく、溶解することができる。

(2) 本発明により、数十Å±3%の面内深さにおいて均一性を達成できる事も、確認することが出来た。

(3) また、密閉容器内で溶解するため、溶解時の環境からの汚染の影響を防止することも出来た。

(発明Bの効果)

(1) 半導体基板表層、または、半導体基板上に形成されたPoly Si等の各種薄膜表層の極浅い領域を、少量の弗化水素酸と硝酸の混合液により溶解する場合において、音波を用いることにより、少量の溶解液をこぼすことなく、攪拌することが出来る。

(2) 攪拌および溶解は、半導体基板等の裏面から音波を伝播することにより、溶解液に非接触の状態で行うことが出来るので、不純物の混入を防止でき、精度良く、また効率よくすることが出来る。

(3) そのため、半導体基板表層、または、半導体基板上に形成されたPoly Si等の各種薄膜表層の極浅い領域の、数十オングストーム±3%の面内深さを、均一に溶解することが出来る。

(4) また、溶解液に非接触で攪拌することが出来るため、溶解時のバックグラウンド(不純物汚染)を大幅に低減することができる。

(5) さらに、音波により溶解液を保持させることにより、溶解液を保持するための治具からの汚染の影響を受けることなく、部分的な溶解を行うことも出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態に係る装置の断面図および概略図。

【図2】第1の実施の形態の方法と従来法の単位時間当たりの溶解量の比較説明図。

【図3】従来装置の断面図および概略図。

【図4】従来装置の平面図。

【図5】第2の実施の形態に係る装置と第3の実施の形態に係る方法の説明図。

【図6】第4の実施の形態に係る方法の説明図(1)。

【図7】第4の実施の形態に係る方法の説明図(2)。

【図8】第5の実施の形態に係る方法の説明図(1)。

【図9】第5の実施の形態に係る方法の説明図(2)。

【図10】第5の実施の形態に係る方法の説明図(3)。

【図11】第6の実施の形態に係る方法の説明図。

【図12】第7の実施の形態に係る方法の説明図。

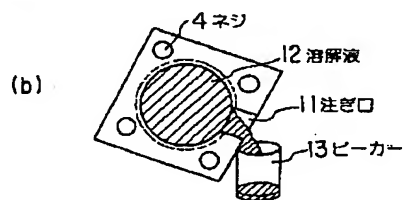
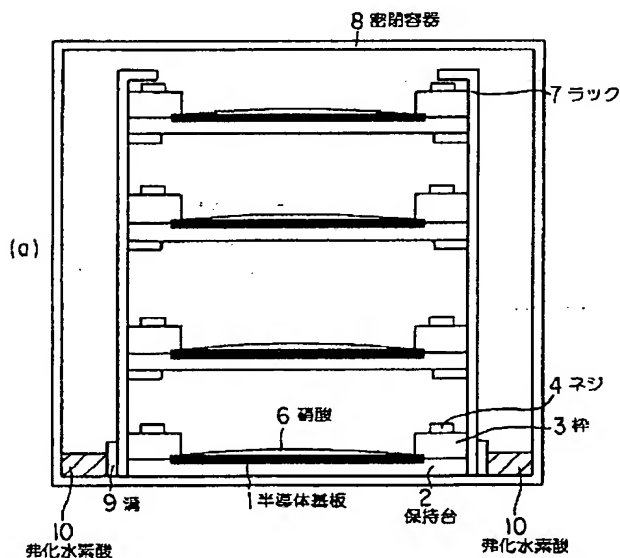
【図13】第8の実施の形態に係る方法の説明図。

【図14】第9の実施の形態に係る方法の説明図。

【符号の説明】

- 1…半導体基板
- 2…ウェーハ台(ウェーハ保持台)
- 3…枠
- 4…ネジ
- 5…A溶解液(フッ酸と硝酸の混合液)
- 6…硝酸
- 7…ラック

【図1】



8…密封容器(密封チャンバー)

9…溝

10…弗化水素酸

11…注ぎ口

12…B溶解液(硝酸中にフッ素系ガスが溶け込んだ混合液)

13…ビーカー

15…酸化剤

16…音波発生部

10 17…振動子

17A…振動子A

17B…振動子B

17C…振動子C

18…振動したウェーハ

20…伝播体

30…振動波

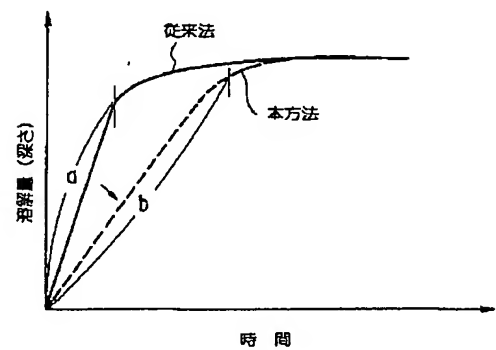
30A…振動波A

30B…振動波B

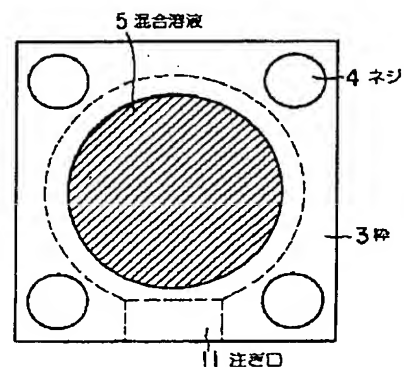
40…節

20

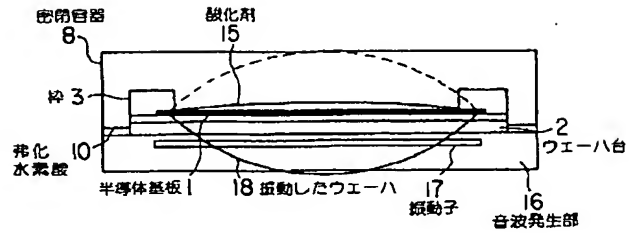
【図2】



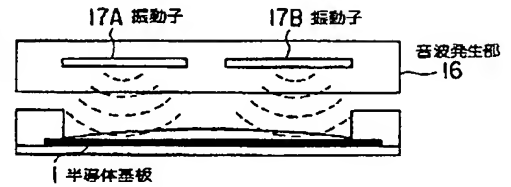
【図3】



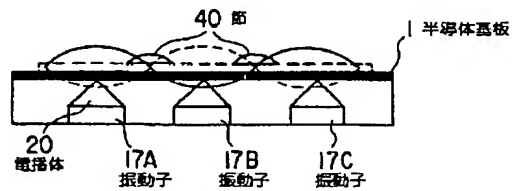
【図 5】



【图 9】



【図 12】



【圖 1 1】

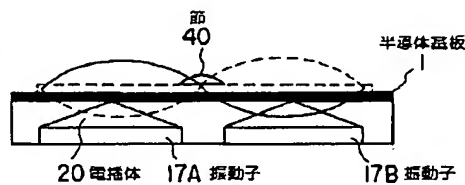
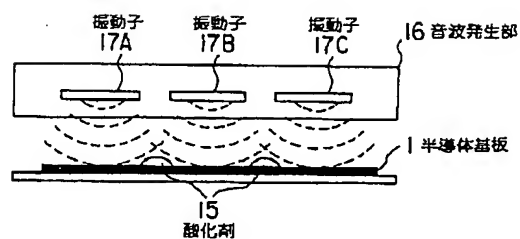


Figure 1 is a schematic cross-sectional view of a semiconductor device. It shows a substrate 1 with a thin layer 15 on top. Two electrodes, 17A and 17B, are positioned on the substrate. Dashed lines represent acoustic waves 16 propagating from the electrodes. A label '酸化剂' (acidifier) is located below the substrate.

【図 1 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
H 0 1 L 21/66

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 1 L 21/306

技術表示箇所

J
G

(72) 発明者 石崎 逸郎
神奈川県川崎市川崎区駅前本町25番地 1
東芝マイクロエレクトロニクス株式会社内